

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02265628 A**

(43) Date of publication of application: **30 . 10 . 90**

(51) Int. Cl

B01D 65/02

(21) Application number: **01086526**

(71) Applicant: **KURITA WATER IND LTD**

(22) Date of filing: **05 . 04 . 89**

(72) Inventor: **SAWADA SHIGEKI**

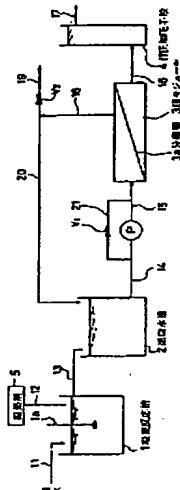
(54) MEMBRANOUS SEPARATING PROCESS

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To remove gel layers accumulated on a separation membrane and recover water permeation speed by back pressure washing periodically a membrane separation device by means of membrane separating treatment using an agglomerating agent.

CONSTITUTION: An agglomerating agent is agitated in raw water in an agglomerating reaction tank 1 to agglomerate colloid component, which is fed into a membrane module 3 by a pressure circulating pump P to carry out membrane separating treatment. Thus, membrane separating treatment of raw water is repeated and back pressure washing of a separation film 3a is carried out periodically every 30-120 minutes. First, a valve V₁ is opened and the pump P is stopped to flow back water in the membrane module 3 to the side of a membrane water tank 2. Back pressure is applied to the separation membrane 3a by a back pressure applying means 4. Then, gel layers on the surface of the separation membrane 3a are loosened and removed efficiently.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許出願公告番号

特公平6-98276

(24) (44) 公告日 平成6年(1994)12月7日

(51) Int.Cl.⁵
B 01 D 65/02

識別記号
8014-4D

F I

技術表示箇所

請求項の数1(全8頁)

(21) 出願番号	特願平1-86526	(71) 出願人	99999999 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
(22) 出願日	平成1年(1989)4月5日	(72) 発明者	沢田 繁樹 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田 工業株式会社内
(65) 公開番号	特開平2-265628	(74) 代理人	弁理士 重野 剛
(43) 公開日	平成2年(1990)10月30日	審査官	山田 泰之

(54) 【発明の名称】 膜分離方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】凝集剤を添加した原水を直接に膜分離装置に通水して膜分離処理する方法において、30分～120分に1回の割合で分離膜を背圧逆洗することを特徴とする膜分離方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は膜分離方法に係り、特に凝集剤を添加した原水を膜分離処理するにあたり、高い水透過速度を維持して効率的な膜分離処理を行なうことを可能とする膜分離方法に関する。

【従来の技術】

超純水は半導体製造工程において必要不可欠なものであり、半導体の洗浄水として多量に用いられている。しかし、このような超純水の製造等の造水プロセスとし

10

2

て、従来より、半透膜を用いて水中の溶存物質を除去する膜分離法が広く採用されている。

超純水の製造に用いられる膜分離装置の性能としては、原水中の溶存物質の除去性能だけではなく、その水透過速度が高いことが要求される。即ち、所定量の純水を製造するにあたり、膜分離装置の水透過速度が小さければ、多大な膜面積を必要とすることとなり、結果的に造水コストが高騰する。

ところで、一般に造水に適用する膜分離装置においては、原水中に共存している懸濁性物質やコロイド性物質のみならず、溶存性有機物等が分離膜面上に蓄積し、水透過速度が低下するようになる。

従来の膜分離法における最大の問題は、このように膜面上にゲル状物質が蓄積し、膜面上に透過比抵抗の大きなゲル状物質が次第に強固に蓄積して、水透過速度が低下

することである。この現象は超純水の製造のように比較的汚染の少ない原水を用いる場合にも、程度の差はあれ、避けることのできない問題であった。

一般に、半透膜のうちUF膜などのように比較的大きい孔があいているとされる膜でさえも、その表面開孔率は数パーセント以下であるといわれている。この膜面上に濾過比抵抗の大きい層が上乗せされれば、この層の表面から、この層を通って半透膜の孔に達するまでの距離が増加するために水透過速度は著しく低下する。

このため、従来においては、原水中より懸濁物質等を除去する前処理が行なわれており、多くの場合、凝集沈殿砂濾過、精密濾過等の処理単位操作を組み合わせた前処理が施されている。しかしながら、これらの前処理法は、煩雑な操作をする上に、多大な敷地面積を必要とする。しかも、このような前処理を施した場合においても、膜面への汚染物の蓄積を完全に防止することはできず、定期的に膜面を薬品洗浄するなどの処理が必要とされていた。

このような問題を解決するものとして、晶析媒体等を原水に添加する方法が知られているが、このような方法によっても、長期間通水を行なった場合には、晶析物や凝集物が膜面に付着して膜面を汚染し、結果的に水透過速度が低下するという問題が残されていた。

なお、コロイド成分を除去するために、Al塩、Fe塩、Mg塩等の無機凝集剤を添加して凝集処理した原水を直接膜分離装置に通水して膜分離する方法が知られている。

また、膜分離装置を定期的に背圧洗浄して分離膜に蓄積したゲル層を除去することにより、水透過速度を回復させることも知られている。

[発明が解決しようとする課題]

凝集処理した原水を膜分離装置に通水した場合においてもコロイド粒子の影響を完全に除外することはできない。また、凝集により生じたフロックが膜面に付着して圧密化されることにより、水透過速度が経時に低下するという問題もあった。

即ち、水処理の分野で広く用いられている無機系凝集剤であるAl、Fe、Mg塩などが水中で形成する水酸化アルミニウムや水酸化鉄等の凝集プロックの濾過比抵抗は $1 \sim 10 \times 10^{12} \text{ m/kg}$ の範囲であり、有機性粘質物と比較すると、その濾過比抵抗は小さい。しかしながら、これらの凝集フロックは圧縮性があり、高圧条件下におかれると緻密化されて濾過比抵抗が急増するという特性をもっている。従って、凝集剤によりコロイド性物質がフロック化されて濾過比抵抗が減少するのにかかわらず、これらのフロックが膜面に圧密化することによって濾過比抵抗が増大するため、凝集剤の水透過速度を上昇させる効果は相殺され、結果的に凝集剤を用いない場合と同様に水透過速度が経時に低下するようになる。

分離膜の背圧洗浄を行なうことによりゲル層を剥離除去する方法は、水透過速度の回復に有効な方法ではある

が、凝集処理を施していない原水を膜分離する場合には、原水中のコロイド粒子が膜面にゲル層を形成するため、頻繁に、例えば15分に1回の割合（即ち、14分通水、1分洗浄）で背圧洗浄する必要がある。このため、従来の背圧洗浄方法は、洗浄頻度が高く、処理効率が悪い上に、分離膜が早期に損耗するという欠点があった。本発明は上記従来の問題点を解決し、半透膜を用い、圧力を駆動力として、有機性物質や無機性物質を含む原水を膜分離する方法において、高い水透過速度を長期間安定に維持して、効率的に膜分離処理することができる膜分離方法を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明の膜分離方法は、凝集剤を添加した原水を直接に（即ち、前処理を施すことなく、そのまま）膜分離装置に通水して膜分離処理する方法において、30分～120分に1回の割合で分離膜を背圧逆洗することを特徴とする。

なお、本発明の方法において、30～120分に1回の割合で分離膜を背圧逆洗するとは、1回の膜分離処理（原水の通水）と背圧逆洗を30～120分のサイクルで行なうことを表わし、この30～120分のサイクルは、背圧逆洗時間と含むものである。

以下に本発明を図面を参照して詳細に説明する。

第1図は本発明の膜分離方法の実施に好適な膜分離装置の系統図である。

図示の膜分離装置は、原水に凝集剤を添加して凝集処理する攪拌機1aを備える凝集反応槽1、凝集処理した原水の循環水槽2、分離膜3aを備える膜モジュール3、原水を膜モジュール3に供給するための加圧循環ポンプP、膜モジュール3の背圧加圧手段4及び凝集剤の供給手段5より主として構成されている。符号11～20は液流通用の配管を示す。21はポンプPを迂回するように設けられた配管であり、V₁、V₂はバルブである。

なお、第1図の装置では、背圧加圧手段4は、分離膜3aに対し静水頭をかけ得るように上下方向に延設されたヘッダにて構成されている。

図示の方法においては、まず原水を配管11より凝集反応槽1に供給し、配管12より供給される凝集剤と攪拌機1aにて攪拌して凝集反応させ、コロイド成分を凝集させる。

凝集処理された原水は、配管13、循環水槽2、配管14、15を経て、加圧循環ポンプPの動力により膜モジュール3に供給され膜分離処理される。この場合、バルブV₁は開、閉のいずれでも良い。

膜モジュール3の透過水は配管16、背圧加圧手段4、配管17を経て処理水として系外に排出される。一方、濃縮水は、配管18、20より循環水槽2に循環される。この際、バルブV₂を開閉することにより、必要に応じて濃縮水の一部を配管19より系外に排出する。

このようにして原水の膜分離処理を継続して行なった後

電する。多くの水中の粒子は負に帯電しているので、 J_1 が小さい場合には、同じ電荷同志のクローン反発力によって膜面上の、粒子の蓄積を減少させることができる。しかしながらこのようないまは極めて小さい値であって、実用に供せない。これに対して、 J_1 を高めるために、圧力などの駆動力を高めると、クーロン反発力によって、膜面近傍から遠ざけようとする速度よりも、速い速度でコロイド粒子が近接して、結果的に強固なゲル層を形成してしまうのである。一方、一般に用いられている凝集剤は、水中のコロイド粒子の電荷と反対の電荷を持っている。即ち、AlやFe塩などの無機系凝集剤は、水中で金属水酸化物を生じ、この金属水酸化物の周囲は正に帯電するので、水中の負電荷に帯電したコロイド粒子を吸着させて、凝集フロックをつくることができる。

水中で負に帯電している分離膜を用いて、正に帯電した凝集フロックを含む水を分離する場合には、 J_1 が大きいことに加えて、クーロン引力により膜面上に強固な凝集フロックの層が形成される。一般に、凝集剤を用いて凝集した原水を直接に膜分離する方法においては、初期に得られる高 J_1 のために、ある程度の長期にわたって継続した運転を実施することができる。しかしながら、より長期の通水を行なうと、凝集層が圧密濃縮することによってフロック同志の会合が起こり、強固なゲル状の層を形成することになる。結果的にこの層の抵抗のために、 J_1 は低下し、薬品洗浄などにより、この層を除去する必要があった。

本発明者は、これらのこととを鑑みて、凝集剤を用いることによって得られる J_1 を継続させる方法を検討した。

多くの市販分離膜は水中で負に帯電しているので、AlやFe塩で凝集したフロックは、膜面に付着することは避けられない。膜面にクーロン引力に付着したこのフロックの第一層は、逆洗などの手段によって取り除くことはできない。

膜面上に沈積成長する凝集フロックの層は、経時に会合し、フロックの粗大化が起こり、ついには膜面上の全域にわたって会合していく、MF膜などのように、濾過速度よりも大きい速度で逆洗を行なう場合には、凝集フロック同志が会合したゲル層も除去できる。しかしながら、UF膜やRO膜などの場合には、濾過速度よりも大きい速度で背圧をかけると、膜が破壊してしまい通液が不可能となる。このためUF膜やRO膜などの緻密な膜において、逆洗を行なう場合、その速度は濾過速度と比べて小さい値に設定する必要がある。このように弱い力でしか逆洗できない、UF膜やRO膜では、会合の進んだゲル層を除去することができない。

一方、膜面で進行する凝集フロックの会合時において、未凝集のコロイド状粒子を取り込む作用も生じる。即ち、会合が進んで強いゲル状の層を形成する過程で、未凝集のコロイド状粒子を吸着させるのである。従って、ある程度の会合が進行しないうちに、逆洗によって、凝

集フロックを膜面より遠ざける操作を行なうと、未凝集のコロイド状粒子を膜面上に取り残すことになって、遂には、コロイド状微粒子の蓄積層を形成することになる。

このようなことから、凝集剤を用いることにより C_0 を小さくし、かつ、定期的な逆洗により C_0 を小さくして、 J_1 を高い値に維持するのは、逆洗の間隔が重要な因子となる。

本発明者らは、凝集剤を用いた場合の多くの事例について検討した結果、逆洗の間隔は、30分から2時間までのところで、 J_1 を高い値に維持できることを見出した。

このような間隔で定期的に逆洗をすることにより、膜面に付着している強固な付着層は除いて、ある程度会合が進み未凝集のコロイド状物質を取り込んだ粗大化した凝集フロックを膜面から遠ざけることができる。このことにより、 C_0 を小さく、 C_0 を小さくして、多大エネルギーを消費することなく、 J_1 を高く維持することができるものである。

〔実施例〕

20 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

実施例1

原水（相模湖湖水）中にポリ塩化アルミニウム（PAC）100mg/lを添加し、凝集フロックを発生させた懸濁液を、下記条件にて通水、背圧逆洗した。フラックスの経時変化を第2図に示す。

処理条件

分離膜：UF膜（ポリスルホンUF膜：分画分子量2万）

膜モジュール：波状スペーサ（3mm高さ）を挿入したスパイラルモジュール。

膜面循環平均流速：0.93m/sec

平均圧力：1.26kg/cm²

背圧逆洗圧：0.17kg/cm²

運転サイクル：27分通水/3分背圧逆洗の間欠運転

比較例1

背圧逆洗を行なわず連続運転としたこと以外は実施例1と同様の処理を行ない、フラックスの経時変化を第2図に示した。

比較例2

40 PACを添加しなかったこと以外は実施例1と同様の処理を行ない、フラックスの経時変化を第2図に示した。

第2図より明らかのように、本発明の方法によれば、従来の方法に比べて約3倍の高フラックスを得ることができる。

実施例2

原水（厚木市水）にカオリン5mg/l及びPAC30mg/lを添加し、凝集フロックを発生させた懸濁液を、下記条件にて通水、背圧逆洗した。フラックスの経時変化を第3図に示す。

処理条件

分離膜：低圧RO膜（ポリスルホンポバール系複合膜）

膜モジュール：実施例1で用いたものと同様。

膜面循環平均流速:0.93m/sec

平均圧力:10kg/cm²

背圧逆洗圧:0.17kg/cm²

運転サイクル:27分通水/3分背圧逆洗の間欠運転

比較例3

PACを添加せず、また、背圧逆洗を行なわなかったこと

以外は実施例2と同様の処理を行ない、フラックスの経時変化を第3図に示した。

第3図より明らかなように、本発明の方法によれば、従来の方法に比べて約2倍のフラックスを得ることができること。

* 実施例3

原水（相模川河川水）中にポリ塩化アルミニウム（PA-C）100mg/lを添加し、凝集フロックを発生させた懸濁液を、下記条件にて通水、背圧逆洗した。逆洗サイクルと平均フラックスとの関係を調べ、結果を第4図に示した。

処理条件

分離膜：UF膜（ポリスルホンUF膜：分画分子量2万）

膜モジュール：実施例1で用いたものと同様。

膜面循環平均流速:0.93m/sec

平均圧力:1.28kg/cm²

背圧逆洗圧:0.17kg/cm²

* 運転サイクル：

（単位：分）

No	1	2	3	4	5	6
サイクル	10	20	30	60	120	300
通水	7	17	27	57	117	297
逆洗	3	3	3	3	3	3

比較例4

PACを添加しなかったこと以外は実施例3と同様に処理を行ない、逆洗サイクルと平均フラックスとの関係を調べ、結果を第4図に示した。また、逆洗を行なわなかったもの（逆洗サイクル=0分）についても平均フラックスを調べ、結果を第4図に示した。

第4図より、30~120分の逆洗サイクルにて、良好なフラックスが得られることが明らかである。

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明の膜分離方法によれば、凝集処理を施した原水を直接に膜分離装置に通水して膜分離処理するにあたり、凝集フロックの膜面への圧密化を防止して、従来の凝集処理のみの場合或いは背圧逆洗処理のみの場合に比べて飛躍的に高い水透過速度を維持する

30

ことができる。しかも逆洗頻度を低くおさえることができるところから、処理作業数も軽減され、処理操作が簡便なものとされるため処理コストが低廉化されると共に、分離膜の損耗を防止してその寿命を延長させることができるとされる。

【図面の簡単な説明】

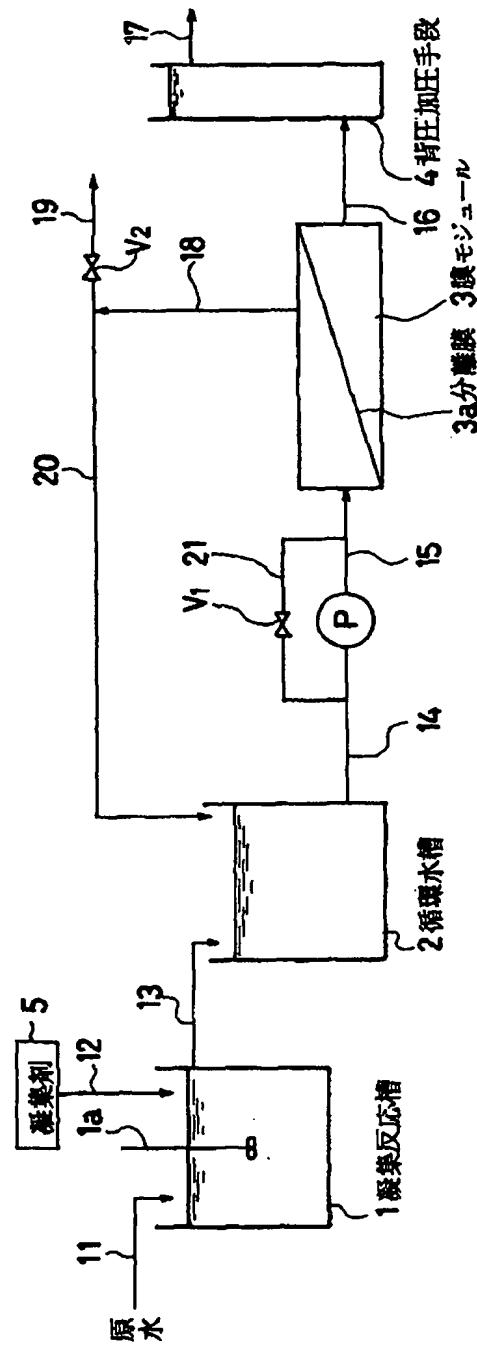
第1図は本発明の膜分離方法の実施に好適な膜分離装置の系統図、第2図は実施例1、比較例1及び比較例2の結果を示すグラフ、第3図は実施例2及び比較例3の結果を示すグラフ、第4図は実施例3及び比較例4の結果を示すグラフである。

1……凝集反応層、2……循環水槽、

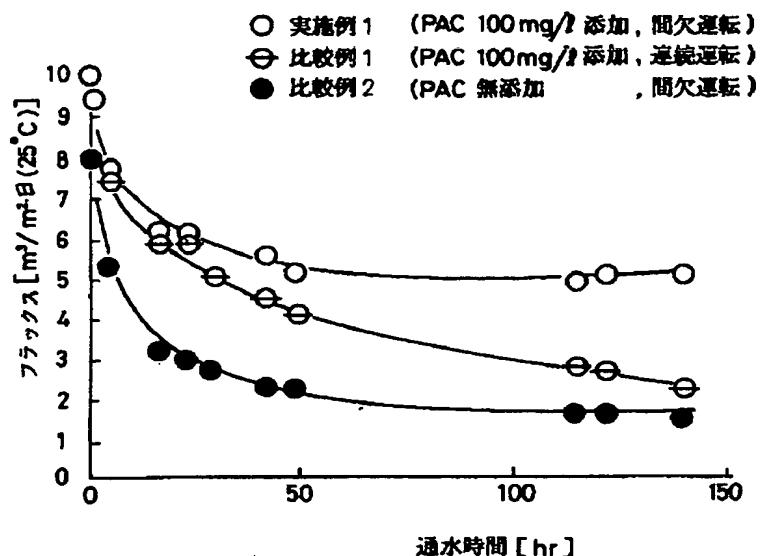
3……膜モジュール、3a……分離膜、

4……背圧加圧手段。

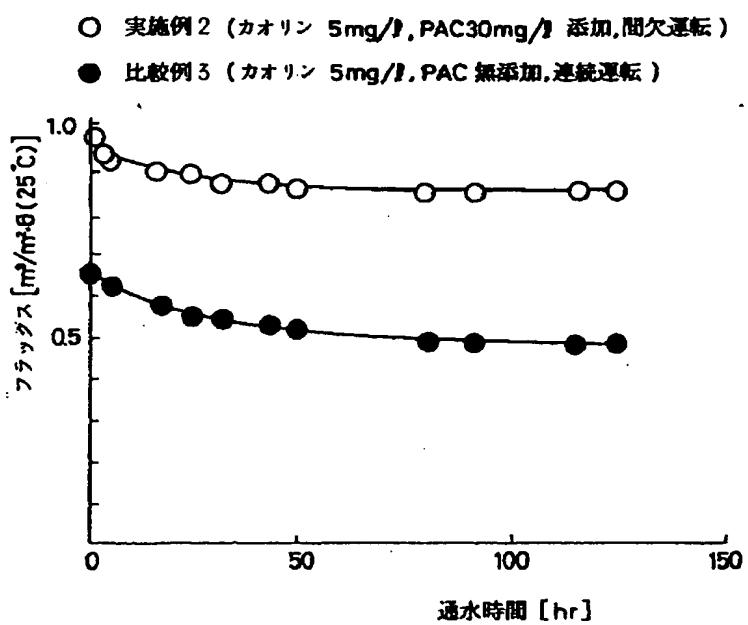
【第1図】



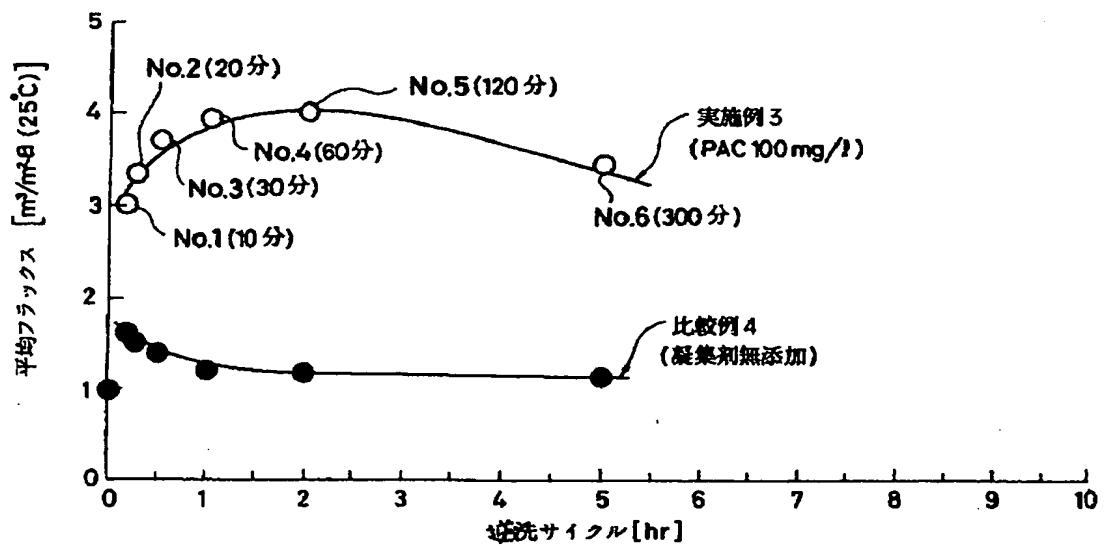
[第2図]



[第3図]



【第4図】



【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条及び第17条の3第1項の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成12年12月4日（2000.12.4）

【公告番号】特公平6-98276

【公告日】平成6年12月7日（1994.12.7）

【年通号数】特許公報6-2457

【出願番号】特願平1-86526

【特許番号】特許第2140755号（P2140755）

【国際特許分類第7版】

B01D 65/02

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 凝集剤を添加した、懸濁性物質、コロイド性物質又は溶存性有機物を含有する用水を直接に膜分離装置に通水して膜分離処理する方法において、前記膜分離装置の分離膜がスパイラルモジュールであり、かつ、30分～120分に1回の割合で分離膜を背圧逆洗することを特徴とする膜分離方法。」と補正する。

2 第1欄8行「原水」を「原水（用水）」と補正する。

3 第4欄13行～17行「本発明……とする。」を「本発明の膜分離方法は、凝集剤を添加した、懸濁性物

質、コロイド性物質又は溶存性有機物を含有する用水を直接に膜分離装置に通水して膜分離処理する方法において、前記膜分離装置の分離膜がスパイラルモジュールであり、かつ、30分～120分に1回の割合で分離膜を背圧逆洗することを特徴とする。」と補正する。

4 第9欄34行～36行「以上……あたり、」を「以上詳述した通り、本発明の膜分離方法によれば、凝集処理を施した懸濁性物質、コロイド性物質又は溶存性有機物を含有する用水を、分離膜としてスパイラルモジュールを用いた膜分離装置に直接通水して膜分離処理するにあたり」と補正する。